



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift

⑩ DE 198 57 204 A 1

(H 3040)

⑤ Int. Cl. 7:  
C 11 D 1/83

⑦① Aktenzeichen: 198 57 204.2  
⑦② Anmeldetag: 11. 12. 1998  
⑦③ Offenlegungstag: 15. 6. 2000

DE 198 57 204 A 1

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Millhoff, Jürgen, 40211 Düsseldorf, DE;  
Gassenmeier, Thomas, Dr., 40229 Düsseldorf, DE;  
Liphard, Maria, Dr., 45279 Essen, DE; Artiga  
González, Rene-Andres, Dr., 40589 Düsseldorf, DE;  
Hammelstein, Stefan, 40591 Düsseldorf, DE; Kraus,  
Ingrid, 40229 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Wäßrige Schaumregulatoremulsion

⑤⑦ Eine flüssige Formulierung eines Paraffin und Bisfett-säureamid enthaltenden Schaumregulatorsystems war zu entwickeln, die niedrigviskos und bei niedrigen Temperaturen handhabbar ist und einen möglichst geringen Anteil an nicht zur Schaumregulatorleistung beitragenden Inhaltsstoffen aufweist. Dies gelang im wesentlichen durch eine wäßrige Schaumregulatoremulsion, enthaltend 15 Gew.-% bis 60 Gew.-% Paraffinwachs oder einer Mischung aus Paraffinwachs und Silikonöl, 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% sich von C<sub>2-7</sub>-Diaminen und C<sub>12-22</sub>-Fettsäuren ableitendem Bisfettsäureamid, 3 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator sowie nicht mehr als 80 Gew.-% Wasser. Die Schaumregulatoremulsion wird vorzugsweise zur Herstellung teilchenförmiger Schaumregulatorgranulate für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet.

DE 198 57 204 A 1

Die Erfindung betrifft ein Schaumregulatorsystem auf der Basis von Paraffin und Bisfettsäureamid, das in Form einer wäßrigen Emulsion vorliegt, seine Verwendung zur Herstellung teilchenförmiger Schaumregulierungsmittel sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Die schaumregulierende Wirkung von Kombinationen aus Paraffinen mit Bisfettsäureamiden in wäßrigen tensidhaltigen Systemen ist bekannt. So beschreibt zum Beispiel die europäische Patentschrift EP 0 309 931 B1 zur Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignete teilchenförmige Schaumregulierungsmittel, die aus einem wasserlöslichen tensidfreien Trägermaterial und einem daran adsorbierten siloxantfreien Entschäumergemisch aus 5–60 Gew.-% Weich- und/oder Hartparaffin, 20–90 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit bestimmtem Schmelzbereich und 5–20 Gew.-% eines von C<sub>2-7</sub>-Diaminen und C<sub>12-22</sub>-Fettsäuren abgeleiteten Diamids in feinverteilter Form. Die Herstellung solcher teilchenförmiger Schaumregulierungsmittel erfolgt mittels Sprühtrocknung einer wäßrigen Aufschlämmung, welche das Trägermaterial und das Entschäumergemisch enthält. Die Entschäumerleistung des Entschäumergemisches wird als unzureichend angegeben, wenn man es auf ein teilchenförmiges Waschmittel aufsprüht.

Die Verwendung schaumregulierender homogener Gemische aus nichtionischem Tensid und einem Schaumregulatorsystem, das Paraffinwachs und Bisfettsäureamide enthält, zur Verbesserung der Herstellbarkeit und der Produkteigenschaften extrudierter Wasch- und Reinigungsmittel ist aus der internationalen Patentanmeldung WO 96/26258 bekannt.

Aus der europäischen Patentschrift EP 0 337 523 B1 ist ein Verfahren zur Herstellung pulverförmiger Waschmittel bekannt, die mindestens 5 Gew.-% anionisches Tensid, 20–80 Gew.-% Aluminosilikat und in Wasser sowie anionischen und nichtionischen Tensiden im wesentlichen unlösliches Paraffinwachs enthalten, welches das Mitversprühen oder nachträgliche Aufsprühen des Paraffins auf das vorgefertigte Waschmittelteilchen als wesentlichen Verfahrensschritt umfaßt. Das Paraffinwachs kann dabei auch in Form einer Mischung mit nichtionischen Tensiden eingesetzt werden.

Die in dem letztgenannten Dokument offenbarte Variante des Aufsprühens des Paraffins auf ein vorgefertigtes pulverförmiges Waschmittel läßt sich nur unter Schwierigkeiten anwenden, wenn man das Paraffinwachs nicht alleine, sondern in Kombination mit einem bekanntlich seine Schaumregulatorwirkung verstärkenden Bisfettsäureamid einsetzen will. Derartige Bisfettsäureamide sind in der Regel bei Raumtemperatur fest und weisen einen relativ hohen Schmelzpunkt auf, so daß man sie beziehungsweise ihre Kombination mit dem Paraffin nur bei erhöhter Temperatur von beispielsweise etwa 140°C in flüssiger und versprühbarer Form handhaben kann. Bei Unterschreitung dieser Temperatur droht die Verstopfung der verwendeten Rohrleitungen und Düsen durch die Verfestigung des Bisfettsäureamids. Weiterhin nachteilig ist, daß es durch derartig hohe Temperaturen des Aufsprühmaterials zu unerwünschten Wechselwirkungen mit thermisch empfindlichen Bestandteilen des Waschmittels kommen kann. Zudem ist eine gleichmäßige Verteilung des Schaumregulatorsystems im Waschmittel gefährdet, wenn es als hocherhitztes Aufsprühmaterial nach dem Auftreffen auf das Waschmittelpulver rasch abkühlt.

Das mit der vorliegenden Erfindung gelöste Problem bestand hauptsächlich darin, eine flüssige Formulierung des Paraffin und Bisfettsäureamid enthaltenden Schaumregulatorsystems zu entwickeln, die niedrigviskos und bei niedrigen Temperaturen handhabbar ist und einen möglichst geringen Anteil an nicht zur Schaumregulatorleistung beitragenden Inhaltsstoffen aufweist. Außerdem darf sowohl bei der Herstellung und der Lagerung wie auch bei der eventuellen Weiterverarbeitung der flüssigen Zusammensetzung zu teilchenförmigen Produkten nur eine möglichst geringe Abnahme der Entschäumerleistung auftreten.

Gegenstand der Erfindung, mit der diese Aufgabe gelöst wird, ist eine wäßrige Schaumregulatoremulsion, die 15 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% Paraffinwachs oder einer Mischung aus Paraffinwachs und Silikonöl, 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 8 Gew.-% sich von C<sub>2-7</sub>-Diaminen und C<sub>12-22</sub>-Fettsäuren ableitendem Bisfettsäureamid, 3 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 10 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator sowie nicht mehr als 80 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% Wasser enthält.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung von derartigen Emulsionen zur Schaumregulierung wäßriger, zum Schäumen neigender Systeme, insbesondere von Wasch- und Reinigungsmittelfloten, und ihre Verwendung zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel durch Aufsprühen auf granulare Teilchen, die alle oder zumindest einige der bei Raumtemperatur festen Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittelinhaltsstoffe enthalten.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Schaumregulatorgranulate durch Aufsprühen der genannten wäßrigen Emulsion auf ein festes Trägermaterial, woran sich gegebenenfalls ein Trocknungsschritt anschließt, oder durch Sprühtrocknen einer wäßrigen Aufschlämmung, die erhalten wird durch Vermischen der Schaumregulatoremulsion mit festem Trägermaterial und gegebenenfalls Wasser.

Eine erfindungsgemäße Schaumregulatoremulsion wird vorzugsweise durch Aufschmelzen des Paraffinwachses und des Bisfettsäureamides in Gegenwart des Emulgators, gegebenenfalls Abkühlen der Schmelze auf höchstens ca. 100°C und Einrühren in Wasser hergestellt. Falls Mischungen aus nichtionischem Emulgator und anionischem Emulgator eingesetzt werden ist es bevorzugt, den nichtionischen Emulgator wie beschrieben in die Schmelze aus Paraffinwachs und Bisfettsäureamid einzuarbeiten und den anionischen Emulgator nicht der Schmelze, sondern vor dem Einrühren der Schmelze dem Wasser zuzusetzen. Wenn man Paraffinwachs und Bisfettsäureamid in geschmolzener, nicht abgekühlter Form einsetzt, ist es bevorzugt, kaltes Wasser mit einer höchstens Raumtemperatur entsprechenden Temperatur zu verwenden. Falls die Schmelze vor dem Einrühren in Wasser auf eine Temperatur von höchstens ca. 100°C abgekühlt wird, ist es bevorzugt, Wasser mit einer Temperatur von ca. 50°C bis 80°C einzusetzen. Übliche Rührvorrichtungen sind normalerweise ausreichend, um die gleichmäßige Verteilung aller Komponenten zu erzielen und somit die erfindungsgemäße wäßrige Emulsion zu erzeugen; der Einsatz von Hochgeschwindigkeitsmischern oder Homogenisatoren (zum Beispiel Ultra Turrax®) ist in der Regel nicht erforderlich. Die so erhältlichen Schaumregulatoremulsionen sind stabil und weisen bei 60°C vorzugsweise Viskositäten unterhalb von 2500 mPa · s, insbesondere im Bereich von 100 mPa · s bis 500 mPa · s, gemessen beispielsweise mit einem Brookfield-Rotationsviskosimeter, Spindel Nr. 2, 5 Umdrehungen pro Minute, auf.

Die erfindungsgemäß in Frage kommenden Paraffinwachse sind im allgemeinen komplexe Stoffgemische ohne scharfen Schmelzpunkt. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise ihren Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder ihren Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Wachs durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Erfindungsgemäß sind sowohl bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25°C, als auch bei Raumtemperatur feste Paraffine brauchbar. Vorzugsweise ist das Paraffinwachs bei Raumtemperatur fest und liegt bei 100°C in vollständig flüssiger Form vor. Eingesetzt werden können beispielsweise die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 309 931 bekannten Paraffinwachsgemische aus beispielsweise 26 Gew.-% bis 49 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 62°C bis 90°C, 20 Gew.-% bis 49 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42°C bis 56°C und 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35°C bis 40°C. Vorzugsweise werden Paraffine beziehungsweise Paraffingemische verwendet, die im Bereich von 30°C bis 90°C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt der Flüssiganteil bei 40°C möglichst hoch, ohne bei dieser Temperatur schon 100% zu betragen. Bevorzugte Paraffinwachsgemische weisen bei 40°C einen Flüssiganteil von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-%, und bei 60°C einen Flüssiganteil von mindestens 90 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachsgemischen noch unter 85°C, insbesondere bei 75°C bis 82°C. Außerdem ist darauf zu achten, daß die Paraffine möglichst keine flüchtigen Anteile enthalten. Bevorzugte Paraffinwachse enthalten weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% bei 110°C und Normaldruck verdampfbare Anteile. Erfindungsgemäß brauchbare Paraffinwachse können beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Lunaflex® der Firma Fuller sowie Deawax® der DEA Mineralöl AG bezogen werden. Anstelle des Paraffinwachses können auch Gemische aus Paraffinwachs mit bekanntlich schaumregulierendem Silikonöl eingesetzt werden. Dabei kann das Silikonöl in bekannter Weise feinteilige Füllstoffe, beispielsweise hydrophiles oder hydrophobes Siliciumdioxid, sogenannte hochdisperse Kieselsäure, enthalten, wobei pyrogenes oder gefälltes, insbesondere hydrophobisiertes Siliciumdioxid mit einer Oberfläche von mindestens 50 m<sup>2</sup>/g besonders bevorzugt ist, wie es beispielsweise unter den Bezeichnungen Aerosil® oder Sipernat® im Handel erhältlich ist. Silikonöl, beispielsweise Polydimethylsiloxan, ist in dem Mischungen aus Paraffinwachs und Silikonöl vorzugsweise in solchen Mengen enthalten, daß die daraus hergestellte Schaumregulatoremulsion einen Gehalt an Silikonöl im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% aufweist.

Die zweite wesentliche Komponente des Entschäumersystems wird aus Bisfettsäureamiden gebildet. Geeignet sind Bisamide, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethylethylendiamin, Pentamethylethylendiamin, Hexamethylethylendiamin, p-Phenylethylendiamin und Toluyldiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bis-myristoylethylendiamin, Bis-palmitoylethylendiamin, Bis-stearoylethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylethylamins.

Unter nichtionischen Emulgatoren, die in erfindungsgemäßen Emulsionen zum Einsatz kommen können, werden insbesondere die Alkoxyate, vorzugsweise die Ethoxyate und/oder Propoxyate von Alkoholen, Alkylaminen, vicinalen Diolen, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen, verstanden. Der mittlere Alkoxylierungsgrad dieser Verbindungen beträgt dabei in der Regel von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Auch Produkte, die durch Alkoxylierung von Fettsäurealkylestern mit 1 bis 4 C-Atomen im Esterteil nach dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 herstellbar sind, kommen in Frage. Zu den in Frage kommenden Alkoholalkoxyaten gehören die Ethoxyate und/oder Propoxyate von linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere zur Herstellung verwendbarer Alkoxyate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die Ethoxyate primärer Alkohole mit linearen Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Auch der Einsatz entsprechender Alkoxyate von ein- oder mehrfach ungesättigten Fettalkoholen, zu denen beispielsweise Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Gadoleylalkohol und Erucaalkohol gehört, ist möglich. Auch Ester beziehungsweise Partialester von Carbonsäuren entsprechender C-Kettenlänge mit Polyolen wie Glycerin oder Oligoglycerin können eingesetzt werden. Bevorzugte anionische Emulgatoren sind Alkalisalze der Alkylbenzolsulfonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen in der Alkylgruppe, insbesondere Natriumdodecylbenzolsulfonat. Zusätzlich zu derartigen Emulgatoren können geringe Mengen, gegebenenfalls bis zu 4 Gew.-%, anionischer und/oder nichtionischer Celluloseether wie Carboxymethylcellulose und/oder Hydroxyethylcellulose, enthalten sein.

Wesentlich ist, daß man eine homogene Mischung aus Schaumregulatorsystem und insbesondere nichtionischem Emulgator einsetzt. Diese kann man vorteilhaft in einfacher Weise durch Aufschmelzen des bei Raumtemperatur festen Bisamids in Gegenwart des Paraffins und des Emulgators, zweckmäßigerweise unter Rühren beziehungsweise Homogenisieren, erreichen. Falls das Bisamid nicht in Substanz, sondern vorkonfektioniert in Abmischung mit dem Paraffin eingesetzt wird, ist ein Erhitzen über den Schmelzpunkt des Bisamids hinaus in der Regel nicht erforderlich, da sich bereits bei niedrigeren Temperaturen in der Regel eine Lösung des Bisamids im Paraffin bildet. Anschließend an die vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 60°C bis 150°C, insbesondere 80°C bis 150°C vorgenommene Bildung des Gemisches aus Entschäumersystem und Emulgator wird dieses, gegebenenfalls nach Abkühlen, mit dem Wasser vermischt, wobei dem Wasser zuvor ein insbesondere anionischer Emulgator zugesetzt worden sein kann. In diesem Fall beträgt die Konzentration an anionischem Emulgator in Wasser vorzugsweise 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%.

Das so erhältliche Schaumregulatorsystem ist bei Raumtemperatur lagerstabil und kann als solches durch einfaches

Zumischen zu den übrigen Komponenten des Mittels in flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Auch zur Schaumregulierung beziehungsweise Entlüftung insbesondere wäßriger Flüssigwaschmittel bei deren Herstellung und/oder Abfüllung kann die erfindungsgemäße Schaumregulatoremulsion verwendet werden. Bevorzugt ist allerdings, die gut fließfähige Emulsion auf einen festen und/oder in fester Form konfektionierten Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteil, beispielsweise auf anorganische Builderpartikel, aufzubringen, wodurch die Einarbeitung der Schaumregulatorwirkstoffe in teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel in einfacher Weise ermöglicht wird.

Falls das gesamte teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel mit der Entschäumeremulsion beaufschlagt werden soll, bringt man vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,25 Gew.-% bis 3 Gew.-% an Entschäumeremulsion auf die Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittelteilchen auf. Falls man ein sogenanntes Schaumregulatorgranulat herstellen will, das heißt die Schaumregulatorwirkstoffe nicht auf das gesamte Waschmittel, sondern auf einen Teil der darin üblicherweise enthaltenen festen Komponenten (die im folgenden als Trägermaterialien bezeichnet werden) aufbringt und dieses Schaumregulatorgranulat anschließend den übrigen festen Komponenten des Wasch- oder Reinigungsmittels zumischt, bringt man vorzugsweise 3 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 45 Gew.-% an Entschäumeremulsion auf. Nach dem Aufsprühen der wäßrigen Entschäumeremulsion kann ein Trocknungsschritt, beispielsweise unter Verwendung üblicher Wirbelschichttrockner, angeschlossen werden, oder man bringt die Entschäumeremulsion unter gleichzeitiger Trocknung, zum Beispiel ebenfalls in einer Wirbelschicht, auf. Falls man die Konfektionierung in Teilchenform mit Hilfe der Sprühtrocknung einer wäßrigen Aufschlämmung, welche die Entschäumeremulsion und die festen Waschmittelinhaltsstoffe beziehungsweise Trägermaterialien enthält, durchführen will, gelten die voranstehend angegebenen Mengenbereiche entsprechend.

Zu den festen und/oder in fester Form konfektionierten Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteilen, auf die beziehungsweise auf mindestens eines aus denen die erfindungsgemäße Emulsion zur Herstellung teilchenförmiger Produkte aufgebracht wird, gehören übliche durch Sprühtrocknung wäßriger Aufschlämmungen ihrer Inhaltsstoffe hergestellte Pulver, feste Bleichmittel, in fester Form konfektionierte Bleichaktivatoren, nicht durch konventionelles Sprühtrocknen hergestellte Aniontensidcompounds gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 93/04162 mit einem Gehalt von über 80 Gew.-%, insbesondere über 90 Gew.-% an Alkylsulfat mit Alkylkettenlängen im Bereich von  $C_{12}$  bis  $C_{13}$ , wobei der Rest im wesentlichen aus anorganischen Salzen und Wasser besteht, pulverförmige Polycarboxylat-Cobuilder, beispielsweise Alkalicitrat, feste anorganische Buildermaterialien, wie Zcolith-A, Zcolith-P und kristalline Schichtsilikate, und sonstige anorganische Salze wie Alkalisulfat, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat und Alkalisilikat sowie deren Mischungen.

Ein in einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetztes und mit der Schaumregulatoremulsion zu beaufschlagendes Sprühtrocknungsprodukt enthält vorzugsweise 25 Gew.-% bis 65 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% anorganischen Builder und 7,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Aniontensid, insbesondere synthetisches Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonatyp. Der Rest auf 100 Gew.-% besteht aus üblichen Inhaltsstoffen sprühtrockneter Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Wasser, das vorzugsweise in Mengen bis zu 20 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 18 Gew.-%, organischem Cobuilder, der vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 3 Gew.-% bis 6,5 Gew.-%, Verfärbungsinhibitoren, die vorzugsweise in für die Herstellung von Waschmitteln vorgesehenen Sprühtrocknungsprodukten in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1,5 Gew.-% bis 3 Gew.-%, und anorganischen wasserlöslichen Salzen, beispielsweise Alkalisulfaten und/oder -carbonaten, die vorzugsweise in Mengen bis zu 20 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% enthalten sind.

Zu den weiteren Waschmittelinhaltsstoffen, die als Trägermaterial bei der teilchenförmigen Konfektionierung der Schaumregulatoremulsion eingesetzt werden können, gehören feste Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, beispielsweise Alkalipercarbonate oder Alkaliperborate, die als sogenannte Monohydrate oder Tetrahydrate vorliegen können, pulverförmig konfektionierte Bleichaktivatoren, beispielsweise ein nach dem Verfahren des europäischen Patentes EP 0 037 026 hergestelltes Tetraacetylenylendiamin-Granulat, in fester Form konfektionierte, hoch-aktivsubstanzhaltige Aniontensidcompounds, beispielsweise ein nach dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 93/04162 hergestelltes Alkylsulfatcompound, in granularer Form vorliegende Enzyme, beispielsweise ein nach dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 hergestelltes Enzymextrudat oder ein nach dem Verfahren der deutschen Patentanmeldung DE 43 29 463 hergestelltes Mehrenzymgranulat und/oder ein pulverförmig, beispielsweise nach dem Verfahren der deutschen Patentanmeldung DE 44 08 360, konfektionierter Soil release-Wirkstoff.

In einer bevorzugten Variante des Verfahrens zur Herstellung teilchenförmiger Schaumregulatorgranulate führt man im wesentlichen wie in der internationalen Patentanmeldung WO 98/09701 beschrieben in einem Granulationsmischer eine Aufbaugranulation derart durch, daß man eine Menge von 50 bis 100 Gewichtsteilen, insbesondere 60 bis 85 Gewichtsteilen an anorganischem Trägersalz, vorzugsweise enthaltend Alkalisulfat und/oder Alkalicarbonat, gegebenenfalls mit einer Menge von bis zu 5 Gewichtsteilen, insbesondere 1 bis 3 Gewichtsteilen eines anionischen und/oder nichtionischen Celluloseethers intensiv mischt, unter weiterem Granulieren eine Menge von 1 bis 10 Gewichtsteilen, insbesondere 2 bis 8 Gewichtsteilen wäßriger Alkalisilikat- und/oder polymerer Polycarboxylat-Lösung zugebt, und daraufhin 10 Gewichtsteile der gegebenenfalls auf eine Temperatur im Bereich von 70°C bis 180°C erwärmten Schaumregulatoremulsion zusetzt.

#### Beispiele

Aus den in der nachfolgenden Tabelle mit ihren Mengen angegebenen Bestandteilen wurden wäßrige Emulsionen E1, E2, E3 und E4 hergestellt. Dabei ging man so vor, daß man das Paraffinwachs (beziehungsweise das Gemisch aus Paraffinwachs und Silikonöl) und das Bistearylsäureethylendiamid zusammen mit dem Emulgator I beziehungsweise II durch Erwärmen auf eine Temperatur von etwa 150°C schmolz und in kaltes Wasser (E1 und E4) beziehungsweise eine wäßrige Lösung des Emulgators III (E2 und E3) einrührte.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Schaumregulatoremulsionen [Gew.-%]

Mittel	E1	E2	E3	E4
Paraffinwachs <sup>a)</sup>	44	44	40	41
Silikonöl	-	-	4,5	3,5
Bistearylsäureethylendiamid	6	6	6	6
Emulgator I <sup>b)</sup>	5	5	5	-
Emulgator II <sup>c)</sup>	-	4	-	7,5
Emulgator III <sup>d)</sup>	-	4	5,5	-
Wasser	auf 100			

a) Erstarrungspunkt nach DIN ISO 2207 45 °C, Flüssiganteil bei 40 °C ca. 66 Gew.-%, bei 60 °C ca. 96 % (Lunaflex®, Hersteller DEA)

b) 3-fach ethoxylierter C<sub>12/14</sub>-Fettalkohol, Hersteller Henkel

c) 2:1-Gemisch aus 7-fach ethoxyliertem C<sub>12/16</sub>-Fettalkohol, Hersteller Henkel KGaA, und Triglycerindiisostearat, Hersteller Henkel KGaA

d) Na-Dodecylbenzolsulfonat

Die so erhaltenen Schaumregulatoremulsionen wurden in Anlehnung an das in WO 98/09701 beschriebene Verfahren in Mengen von 30 Gew.-% auf ein anorganisches teilchenförmiges Trägermaterial aufgebracht. Die so erhaltenen Schaumregulatorgranulate wurden in einer Menge von jeweils 1 Gew.-% zu einem entschäumerfreien teilchenförmigen Waschmittel zugesetzt, was bei Waschttemperaturen von 40°C, 60°C und 90°C eine Entschäumerleistung ergab, die nicht hinter derjenigen bei Einsatz auf konventionelle Art hergestellter Entschäumergranulate zurückstand.

#### Patentansprüche

1. Wäßrige Schaumregulatoremulsion, enthaltend 15 Gew.-% bis 60 Gew.-% Paraffinwachs oder einer Mischung aus Paraffinwachs und Silikonöl, 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% sich von C<sub>2-7</sub>-Diaminen und C<sub>12-22</sub>-Fettsäuren ableitendem Bisfettsäureamid, 3 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator sowie nicht mehr als 80 Gew.-% Wasser.
2. Wäßrige Schaumregulatoremulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% Paraffinwachs oder einer Mischung aus Paraffinwachs und Silikonöl enthält.
3. Wäßrige Schaumregulatoremulsion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Paraffinwachs bei Raumtemperatur fest ist und bei 100°C in vollständig flüssiger Form vorliegt.
4. Wäßrige Schaumregulatoremulsion nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Paraffinwachs bei 40°C einen Flüssiganteil von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-%, und bei 60°C einen Flüssiganteil von mindestens 90 Gew.-% aufweist.
5. Wäßrige Schaumregulatoremulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 3 Gew.-% bis 8 Gew.-% sich von C<sub>2-7</sub>-Diaminen und C<sub>12-22</sub>-Fettsäuren ableitendem Bisfettsäureamid enthält.
6. Wäßrige Schaumregulatoremulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Gehalt an Silikonöl im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% aufweist.
7. Wäßrige Schaumregulatoremulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie 4 Gew.-% bis 10 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator enthält.
8. Wäßrige Schaumregulatoremulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der nichtionische Emulgator unter den Alkoxylaten, insbesondere den Ethoxylaten und/oder Propoxylaten von Alkoholen, Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen, und deren mittlerer Alkoxyierungsgrad von 1 bis 10, insbesondere 2 bis 5 beträgt,

ausgewählt wird.

9. Wäßrige SchaumregulatoremulSION nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der anionische Emulgator ein Alkalisalz der Alkylbenzolsulfonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen in der Alkylgruppe ist.

10. Wäßrige SchaumregulatoremulSION nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie nicht mehr als 60 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% Wasser enthält.

11. Wäßrige SchaumregulatoremulSION nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei 60°C eine Viskosität unterhalb von 2500 mPa · s, insbesondere im Bereich von 100 mPa · s bis 500 mPa · s aufweist.

12. Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen SchaumregulatoremulSION gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das Paraffinwachs und das Bisfettsäureamid in Gegenwart des Emulgators durch Erwärmen auf Temperaturen im Bereich von 60°C bis 150°C, insbesondere 80°C bis 100°C aufschmilzt, die Schmelze gegebenenfalls auf höchstens ca. 100°C abkühlt und in Wasser einrührt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich zu einem nichtionischen Emulgator einen anionischen Emulgator einsetzt und den anionischen Emulgator nicht der Schmelze, sondern vor dem Einrühren der Schmelze dem Wasser zusetzt.

14. Verwendung einer wäßrigen SchaumregulatoremulSION gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 oder erhältlich nach einem der der Ansprüche 12 bis 13 zur Schaumregulierung wäßriger, zum Schäumen neigender Systeme, insbesondere von Wasch- und Reinigungsmittelflotten.

15. Verwendung einer wäßrigen SchaumregulatoremulSION gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 oder erhältlich nach einem der Ansprüche 12 bis 13 zur Schaumregulierung beziehungsweise Entlüftung insbesondere wäßriger Flüssigwaschmittel bei deren Herstellung und/oder Abfüllung.

16. Verwendung einer wäßrigen SchaumregulatoremulSION gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 oder erhältlich nach einem der Ansprüche 12 bis 13 zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel durch Aufsprühen auf granulare Teilchen, die alle oder zumindest einige der bei Raumtemperatur festen Waschbeziehungsweise Reinigungsmittelinhaltsstoffe enthalten.

17. Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Schaumregulatorgranulate durch Aufsprühen einer wäßrigen SchaumregulatoremulSION gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 oder erhältlich nach einem der Ansprüche 12 bis 13 auf ein festes Trägermaterial, woran sich gegebenenfalls ein Trocknungsschritt anschließt.

18. Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Schaumregulatorgranulate durch Sprühtrocknen einer wäßrigen Aufschlämmung, die erhalten wird durch Vermischen einer wäßrigen SchaumregulatoremulSION gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 oder erhältlich nach einem der Ansprüche 12 bis 13 mit festem Trägermaterial und gegebenenfalls Wasser.

### An Aqueous Foam Regulator Emulsion

This invention relates to a paraffin- and/or silicone-based foam regulator system in the form of an aqueous emulsion, to its use for the production of particulate foam regulators and to a process for their production.

5           The foam-regulating effect of combinations of paraffins with bis-fatty acid amides in aqueous surfactant-containing systems is known. Thus, European patent **EP 0 309 931 B1**, for example, describes particulate foam regulators suitable for use in detergents which consist of a water-soluble surfactant-free carrier material and - adsorbed thereto - a siloxane-free  
10   defoamer mixture of 5 to 60% by weight of soft and/or hard paraffin, 20 to 90% by weight of microcrystalline paraffin wax with a certain melting range and 5 to 20% by weight of a fine-particle diamide derived from C<sub>2-7</sub> diamines and C<sub>12-22</sub> fatty acids. These particulate foam regulators are produced by spray drying of an aqueous slurry containing the carrier  
15   material and the defoamer mixture. The defoaming performance of the defoamer mixture is said to be unsatisfactory when it is sprayed onto a particulate detergent.

          The use of foam-regulating homogeneous mixtures of nonionic surfactant and a foam regulator system containing paraffin wax and bis-  
20   fatty acid amides for improving the production and properties of extruded detergents is known from International patent application **WO 96/26258**.

**DE-OS 23 38 468** relates to a detergent containing a silicone defoamer which is protected against interaction with the detergent ingredients. For its production, aqueous melts containing the silicone  
25   defoamer and a carrier material, for example polyglycol, are first spray-dried and the particles obtained are provided with a coating in a fluidized bed of a solid water-soluble shell-forming material. Salts typically used in





detergents, more particularly tripolyphosphate or carboxymethyl cellulose, may be used as the coating material. A multistage production process such as this is comparatively expensive on equipment.

**DE-OS 31 28 631** describes the production of foam-regulated  
5 detergents containing microencapsulated silicone defoamers. The silicone is dispersed in an aqueous solution of a film-forming polymer and the dispersion is delivered to the spray drying tower through a special pipe separately from the other detergent ingredients dissolved or dispersed in water. The two streams are combined in the vicinity of the spray nozzle.  
10 Suitable film-forming polymers are, for example, cellulose ethers, starch ethers or synthetic water-soluble polymers and mixtures thereof. The microcapsules are formed spontaneously in the spray nozzle or by preliminary precipitation through the addition of electrolyte salts to the silicone dispersion. The described process is obviously confined to the  
15 production of spray-dried detergents and cannot be applied to detergents produced otherwise, for example by granulation, or even to other fields of application.

European patent application **EP 097 867** describes a process for the production of microencapsulated defoamer oils by mixing a silicone  
20 emulsion with an aqueous solution of carboxymethyl cellulose and precipitating the microcapsules by addition of electrolytes, more particularly polyvalent salts or organic solvents. Considerable difficulties are involved in uniformly distributing the small quantities of silicone microcapsules required for adequate foam suppression in a comparatively large quantity  
25 of washing powder.

**DE-OS 34 36 194** describes a process for the production of pourable defoamer granules by spray drying of an aqueous defoamer dispersion containing film-forming polymers. To produce granules consisting of 1 to 10% by weight of water-insoluble defoamer, 0.2 to 2% by  
30 weight of a mixture of sodium carboxymethyl cellulose and methyl cellulose



in a ratio by weight of 80:20 to 40:60, 70 to 90% by weight of inorganic water-soluble or water-dispersible carrier salts, rest water, an aqueous solution containing 0.5 to 8% by weight of the cellulose ether mixture is allowed to swell at a temperature of 15 to 60°C until the viscosity of the solution is at least 75% of the viscosity of the fully swollen cellulose ether solution, after which the actual defoamer is dispersed in this solution and, after addition of the carrier salts and optionally water, the homogenized dispersion is spray-dried. Organopolysiloxanes, paraffins and mixtures of organopolysiloxanes and paraffins are used as the active defoamers. The active defoamer content is between 1 and 10% by weight and preferably between 3 and 7% by weight. The carrier salt preferably consists of a mixture of sodium silicate, sodium tripolyphosphate and sodium sulfate.

European patent **EP 0 337 523 B1** describes a process for the production of powder-form detergents containing at least 5% by weight of anionic surfactant, 20 to 80% by weight of aluminosilicate and paraffin wax substantially insoluble in water and anionic and nonionic surfactants which comprises the co-spraying or subsequent spraying of the paraffin onto the preformed detergent particles as a key process step. The paraffin wax may even be used in the form of a mixture with nonionic surfactants.

The variant disclosed in EP 0 337 523 B1, where the paraffin is sprayed onto a preformed powder-form detergent, can only be applied with difficulty if it is desired to use the paraffin wax in combination with a bis-fatty acid amide known to enhance its foam-regulating effect rather than on its own. Bis-fatty acid amides are generally solid at room temperature and have a relatively high melting point, so that they  $\Sigma$  or their combination with the paraffin  $\Sigma$  can only be handled in liquid and sprayable form at elevated temperatures of, for example, around 140°C. If the temperature falls below that limit, the pipes and nozzles used are in danger of being blocked through the solidification of the bis-fatty acid amide. Another disadvantage is that the high temperatures of the material sprayed on can cause



unwanted interactions with the heat-sensitive ingredients of the detergent. In addition, uniform distribution of the foam regulator system in the detergent is jeopardized if, after spraying on as an extremely hot material, it cools down rapidly after impinging on the detergent powder.

5           The problem addressed by the present invention was principally to develop a liquid formulation of a foam regulator system containing silicone oil and/or paraffin and bis-fatty acid amide which would have a low viscosity, which could be handled at low temperatures and which would have a low percentage content of non-foam-regulating ingredients. In  
10       addition, only a slight reduction in defoaming performance would occur both during production and in storage and during the ultimate further processing of the liquid composition to particulate products.

          The present invention, which solves this problem, relates to an aqueous foam regulator emulsion containing 16% by weight to 70% by  
15       weight of active foam regulator based on paraffin wax and/or silicone oil, 2% by weight to 15% by weight of nonionic and/or anionic emulsifier and no more than 80% by weight of water. A paraffin wax base in the context of the present invention is understood in particular to be a combination of paraffin wax and bis-fatty acid amide. A foam regulator emulsion according  
20       to the invention preferably contains 15% by weight to 60% by weight and, more particularly, 30% by weight to 50% by weight of paraffin wax or a mixture of paraffin wax and silicone oil, 1% by weight to 10% by weight and, more particularly, 3% by weight to 8% by weight of bis-fatty acid amide derived from C<sub>2-7</sub> diamines and C<sub>12-22</sub> fatty acids, 2% by weight to  
25       15% by weight and, more particularly, 3% by weight to 10% by weight of nonionic and/or anionic emulsifier and no more than 80% by weight, preferably no more than 60% by weight and, in particularly preferred embodiment, 20% by weight to 50% by weight of water.

          The present invention also relates to the use of such emulsions for  
30       the foam regulation of aqueous systems with a tendency to foam, more



particularly detergent liquors, and to their use for the production of particulate detergents by spraying onto granular particles which contain all or at least some of the detergent ingredients solid at room temperature.

The present invention also relates to a process for the production of particulate foam regulator granules by spraying the aqueous emulsion mentioned onto a solid carrier material, optionally followed by a drying step, or by spray drying an aqueous slurry obtained by mixing the foam regulator emulsion with solid carrier material and optionally water.

A foam regulator emulsion according to the invention containing paraffin wax is preferably prepared by melting the paraffin wax and the bis-fatty acid amide in the presence of the emulsifier, optionally cooling the melt to at most about 100°C and stirring it into water. If mixtures of nonionic emulsifier and anionic emulsifier are used, the nonionic emulsifier is preferably incorporated in the melt of paraffin wax and bis-fatty acid amide, as described above, and the anionic emulsifier is added to the water before the melt is stirred in and not to the melt. If the paraffin wax and the bis-fatty acid amide are used in molten, uncooled form, cold water with a temperature corresponding at most to room temperature is preferably used. If the melt is cooled to a temperature of at most about 100°C before being stirred into water, water with a temperature of around 50°C to 80°C is preferably used. Standard mixers are normally sufficient for uniformly distributing all the components and hence for producing the aqueous emulsion according to the invention. There is generally no need to use high-speed mixers or homogenizers (for example of the Ultra Turrax® type). Silicone oil may be additionally incorporated at this stage of the process. If foam regulator emulsions containing silicone oil as sole active foam regulator or in a relatively large quantity compared with the quantity of paraffin wax are to be produced, the silicone oil is preferably first mixed with the nonionic and/or anionic emulsifier, part of the quantity of water is added with stirring so that an emulsion of the water-in-silicone type





is formed, more water is then added until inversion of the emulsion occurs and, after intensive stirring, the remaining water is added. The emulsion obtainable in this way may have a partly multiple character, in other words droplets of the original core emulsion of the water-in-silicone type may also  
5 be present in the outer water phase.

The foam regulator emulsions obtainable in accordance with the invention are stable and preferably have viscosities at 60°C below 2500 mPa·s and, more preferably, in the range from 100 mPa·s to 500 mPa·s, as measured for example with a Brookfield rotational viscosimeter (spindle No.  
10 2, 5 r.p.m.).

The paraffin waxes suitable for use in accordance with the invention are generally complex mixtures without a clear-cut melting point. For characterization purposes, their melting range is normally determined by differential thermoanalysis (DTA), as described in "**The Analyst**" 87  
15 (1962), 420, and/or their solidification point is determined. This is understood to be the temperature at which the wax changes from the liquid into the solid state through slow cooling. According to the invention, both paraffins completely liquid at room temperature, i.e. those with a solidification point below 25°C, and paraffins solid at room temperature may be  
20 used. The paraffin wax is preferably solid at room temperature and is present in completely liquid form at 100°C. For example, it is possible to use the paraffin wax mixtures known from European patent application EP 0 309 931 of, for example, 26% by weight to 49% by weight of microcrystalline paraffin wax with a solidification point of 62°C to 90°C, 20% by  
25 weight to 49% by weight of hard paraffin with a solidification point of 42°C to 56°C and 2% by weight to 25% by weight of soft paraffin with a solidification point of 35°C to 40°C. Paraffins or paraffin mixtures which solidify at 30°C to 90°C are preferably used. It is important in this connection to bear in mind the fact that even paraffin wax mixtures that appear solid at room  
30 temperature can contain various amounts of liquid paraffin. In the paraffin



waxes suitable for use in accordance with the invention, the liquid component at 40°C is high without ever reaching 100% at that temperature. Preferred paraffin wax mixtures have a liquid component at 40°C of at least 50% by weight and preferably from 55% by weight to 80% by weight and a liquid component at 60°C of at least 90% by weight. In particularly preferred paraffin wax mixtures, the temperature at which a liquid component of 100% by weight of the paraffin wax is reached is still below 85°C and, more particularly, between 75°C and 82°C. In addition, it is important to bear in mind that the paraffins should not contain any volatile components.

Preferred paraffin waxes contain less than 1% by weight and, in particular, less than 0.5% by weight of components volatile at 110°C/normal pressure. Paraffin waxes suitable for use in accordance with the invention may be obtained, for example, under the name of Lunaflex® from Fuller and under the name of Deawax® from DEA Mineralöl AG. Instead of the paraffin wax, it is also possible to use foam-regulating silicone oil or mixtures of paraffin wax with foam-regulating silicone oil. In the context of the present invention, any reference to silicone oil always includes its mixture with fine-particle fillers, for example hydrophilic or hydrophobic silicon dioxide, so-called highly disperse silica. Pyrogenic or precipitated, more particularly hydrophobicized, silicon dioxide with a surface of at least 50 m<sup>2</sup>/g  $\Sigma$  commercially obtainable, for example under the names of Aerosil® and Sipernat®  $\Sigma$  is particularly preferred. In one embodiment of the invention, silicone oil, for example polydimethyl siloxane, is preferably present in mixtures of paraffin wax and silicone oil in such quantities that the foam regulator emulsion prepared therefrom has a silicone oil content of 0.1% by weight to 10% by weight and, more particularly, 1% by weight to 5% by weight. In another preferred embodiment of the invention, the foam regulator emulsion contains a mixture of silicone oil and paraffin wax in a ratio by weight of 2:1 to 1:100 and, more particularly, 1:1 to 1:10. A particularly preferred foam regulator emulsion contains 10% by weight to



40% by weight and, more particularly, 15% by weight to 35% by weight of silicone oil and 50% by weight to 80% by weight of water.

If the foam regulator emulsion according to the invention contains paraffin wax, a second key component of the defoamer system is formed from bis-fatty acid amides. Bis-amides derived from C<sub>12-22</sub> and preferably C<sub>14-18</sub> fatty acids and from C<sub>2-7</sub> alkylenediamines are suitable. Suitable fatty acids are lauric acid, myristic acid, stearic acid, arachic acid and behenic acid and the mixtures thereof obtainable from natural fats or hydrogenated oils, such as tallow or hydrogenated palm oil. Suitable diamines are, for example, ethylenediamine, 1,3-propylenediamine, tetramethylenediamine, pentamethylenediamine, hexamethylenediamine, p-phenylenediamine and toluenylenediamine. Preferred diamines are ethylenediamine and hexamethylenediamine. Particularly preferred bis-amides are bis-myristoyl ethylenediamine, bis-palmitoyl ethylenediamine, bis-stearoyl ethylenediamine and mixtures thereof and the corresponding derivatives of hexamethylenediamine.

In the context of the invention, nonionic emulsifiers, which may be used in emulsions according to the invention, are understood in particular to be the alkoxylates, preferably the ethoxylates and/or propoxylates, of alcohols, alkylamines, vicinal diols, carboxylic acids and/or carboxylic acid amides containing C<sub>8-22</sub> and preferably C<sub>12-18</sub> alkyl groups. The average degree of alkoxylation of these compounds is generally from 1 to 10 and preferably from 2 to 5. They may be prepared in known manner by reaction with the corresponding alkylene oxides. Products obtainable by alkoxylation of fatty acid alkyl esters containing 1 to 4 carbon atoms in the ester moiety using the process according to International patent application **WO 90/13533** may also be used. Suitable alcohol alkoxylates include the ethoxylates and/or propoxylates of linear or branched alcohols containing 8 to 22 and preferably 12 to 18 carbon atoms. The derivatives of the fatty alcohols are particularly suitable although their branched-chain isomers



may also be used for the production of suitable alkoxylates. Accordingly, the ethoxylates of primary alcohols containing linear dodecyl, tetradecyl, hexadecyl and octadecyl radicals and mixtures thereof are particularly suitable. Corresponding alkoxylates of mono- or polyunsaturated fatty  
5 alcohols, including for example oleyl alcohol, elaidyl alcohol, linoleyl alcohol, linolenyl alcohol, gadoleyl alcohol and erucyl alcohol, may also be used. Esters or partial esters of carboxylic acids with a corresponding carbon chain length with polyols, such as glycerol or oligoglycerol, may also be used. Preferred anionic emulsifiers are alkali metal salts of alkyl  
10 benzenesulfonic acids containing 9 to 13 carbon atoms in the alkyl group, more particularly sodium dodecyl benzenesulfonate. In addition to these emulsifiers, small quantities  $\Sigma$  optionally up to 4% by weight  $\Sigma$  of anionic and/or nonionic cellulose ethers, such as carboxymethyl cellulose and/or hydroxyethyl cellulose, may also be present.

15 It is essential to use a homogeneous mixture of foam regulator system and in particular nonionic emulsifier. This may advantageously be achieved simply by melting the bis-amide solid at room temperature in the presence of the paraffin and the emulsifier, preferably with stirring or homogenization. If the bis-amide is not used as such, but rather in the form  
20 of a mixture with the paraffin, heating beyond the melting point of the bis-amide is generally not necessary because a solution of the bis-amide in the paraffin is generally formed at lower temperatures. After it has been formed, preferably at temperatures of 60°C to 150°C and more preferably 80°C to 150°C, the mixture of defoamer system and emulsifier is mixed  
25 with the water, optionally after cooling, an emulsifier, more particularly an anionic emulsifier, optionally having been added to the water beforehand. In this case, the concentration of anionic emulsifier in water is preferably between 5% by weight and 15% by weight.

The foam regulator system thus obtainable is stable in storage at  
30 room temperature and may be used as such in liquid detergents simply by





addition to and mixing with the other components of the detergent. The foam regulator emulsion according to the invention may also be used for the foam regulation or deaeration of, in particular, aqueous liquid detergents during their production and/or packaging. However, the free-flowing emulsion is preferably applied to a solid detergent ingredient and/or one made up in solid form, for example to inorganic builder particles, so that the active foam regulators may readily be incorporated in particulate detergents.

If the particulate detergent as a whole is to be impregnated with the defoamer emulsion, a quantity of preferably 0.1% by weight to 5% by weight and more preferably 0.25% by weight to 3% by weight of defoamer emulsion is applied to the detergent particles. If so-called foam regulator granules are to be produced, i.e. the active foam regulators are not applied to the detergent as a whole, but only to part of the solid components typically present therein (hereinafter referred to as carrier materials) and the foam regulator granules are subsequently added to and mixed with the other solid components of the detergent, a quantity of preferably 3% by weight to 60% by weight and, more preferably, 15% by weight to 45% by weight of defoamer emulsion is applied. After the aqueous defoamer emulsion has been sprayed on, a drying step, for example carried out in a conventional fluidized bed dryer, may be added on or the defoamer emulsion is applied with simultaneous drying, for example in a fluidized bed. If the defoamer is to be made up in particle form by spray drying of an aqueous slurry containing the defoamer emulsion and the solid detergent ingredients or carrier materials, the quantity ranges mentioned above apply accordingly.

The solid detergent ingredients and/or those made up in solid form, to which or to at least one of which the emulsion according to the invention is applied to produce particulate products, include typical powders produced by spray drying of aqueous slurries of their ingredients, solid



bleaching agents, bleach activators made up in solid form, anionic surfactant compounds not produced by conventional spray drying according to International patent application **WO 93/04162** with a content of more than 80% by weight and, in particular, more than 90% by weight of  
5 alkyl sulfate with alkyl chain lengths of C<sub>12</sub> to C<sub>18</sub>, the rest consisting essentially of inorganic salts and water, powder-form polycarboxylate co-builders, for example alkali metal citrate, solid inorganic builders, such as zeolite A, zeolite P and crystalline layer silicates, and other inorganic salts, such as alkali metal sulfate, alkali metal carbonate, alkali metal hydrogen  
10 carbonate and alkali metal silicate and mixtures thereof. The carrier material preferably contains a combination of alkali metal hydrogen carbonate and alkali metal carbonate in a ratio by weight of preferably 99:1 to 10:90 and more preferably 95:5 to 50:50. The preferred alkali metal is sodium.

15 A spray drying product which is used in a preferred variant of the process according to the invention and which is to be impregnated with the foam regulator emulsion preferably contains 25% by weight to 65% by weight and more preferably 30% by weight to 60% by weight of inorganic builder and 7.5% by weight to 40% by weight and more particularly 10% by  
20 weight to 30% by weight of anionic surfactant, more particularly synthetic anionic surfactant of the sulfate and/or sulfonate type. The balance to 100% by weight consists of typical ingredients of spray-dried detergents, more particularly water, preferably in quantities of up to 20% by weight and more preferably in quantities of 8% by weight to 18% by weight, organic co-  
25 builder, preferably in quantities of up to 8% by weight and more preferably in quantities of 3% by weight to 6.5% by weight, redeposition inhibitors which are preferably present in spray drying products intended for the production of detergents in quantities of up to 5% by weight and more particularly from 1.5% by weight to 3% by weight and inorganic water-  
30 soluble salts, for example alkali metal sulfates and/or carbonates, which



are preferably present in quantities of up to 20% by weight and more particularly in quantities of 2% by weight to 12% by weight.

The other detergent ingredients, which may be used as carrier material in the making up of the foam regulator emulsion in particulate form, include solid oxygen-based bleaching agents, for example alkali metal percarbonates or alkali metal perborates which may be present as so-called monohydrates or tetrahydrates, bleach activators made up in powder form, for example the tetraacetyl ethylenediamine granules produced by the process according to European patent **EP 0 037 026**, concentrated anionic surfactant compounds made up in solid form, for example the alkyl sulfate compound produced by the process according to International patent application WO 93/04162, enzymes present in granular form, for example the enzyme extrudate produced by the process according to International patent application **WO 92/11347** or the multi-enzyme granules produced by the process according to German patent application **DE 43 29 463** and/or a soil-release agent made up in powder form, for example by the process according to German patent application **DE 44 08 360**.

In a preferred variant of the process for producing particulate foam regulator granules, granulation is carried out in a granulation mixer largely as described in International patent application **WO 98/09701**, i.e. a quantity of 50 to 100 parts by weight and, more particularly, 60 to 85 parts by weight of inorganic carrier salt preferably containing alkali metal sulfate, alkali metal carbonate and/or alkali metal hydrogen carbonate is intensively mixed, optionally with a quantity of up to 5 parts by weight and more particularly 1 to 3 parts by weight of an anionic and/or nonionic cellulose ether, a quantity of 1 to 10 parts by weight and more particularly 2 to 8 parts by weight of an aqueous alkali metal silicate and/or polymeric polycarboxylate solution is added while granulation is continued and, finally, 10 parts by weight of the foam regulator emulsion optionally heated



to a temperature of 70°C to 180°C are added.

### Examples

#### Example 1

Aqueous emulsions E1, E2, E3 and E4 were prepared from the ingredients indicated - along with the quantities used - in the following Table. To this end, the paraffin wax (or the mixture of paraffin wax and silicone oil) and the bis-stearic acid ethylenediamide were melted together with emulsifier I or II by heating to a temperature of about 150°C and stirred into cold water (E1 and E4) or into an aqueous solution of emulsifier III (E2 and E3).

Table 1: composition of the foam regulator emulsions [% by weight]

Emulsion	E1	E2	E3	E4
Paraffin wax <sup>a)</sup>	44	44	40	41
Silicone oil	-	-	4.5	3.5
Bis-stearic acid ethylenediamide	6	6	6	6
Emulsifier I <sup>b)</sup>	5	5	5	-
Emulsifier II <sup>c)</sup>	-	4	-	7.5
Emulsifier III <sup>d)</sup>	-	4	5.5	-
Water	to 100			

- a) Solidification point according to DIN ISO 2207 45°C, liquid component at 40°C ca. 66% by weight, at 60°C ca. 96% (Lunaflex®, a product of DEA)
- b) 3x-ethoxylated C<sub>12/14</sub> fatty alcohol, a product of Cognis Deutschland GmbH
- c) 2:1 mixture of 7x-ethoxylated C<sub>12/16</sub> fatty alcohol, a product of Cognis Deutschland GmbH, and triglycerol diisostearate, a product of Cognis





Deutschland GmbH

d) Sodium dodecyl benzenesulfonate

The foam regulator emulsions thus obtained were applied in quantities of 30% by weight to an inorganic particulate carrier material by the method described in WO 98/09701. The foam regulator granules thus obtained were added in a quantity of 1% by weight to a defoamer-free particulate detergent which produced a defoaming performance at washing temperatures of 40°C, 60°C and 90°C in no way inferior to that of conventionally produced defoamer granules.

### Example 2

The quantities of silicone oil and emulsifier shown in the following Table were stirred at room temperature until a homogeneous highly viscous paste was formed. A small quantity of water was added with intensive stirring. An emulsion of the water-in-silicone type was formed. When more water was added in substantially the same quantity, based on the mixture of silicone oil and emulsifier, inversion of the emulsion occurred. The emulsion was then intensively stirred for about 5 minutes, after which the remaining water was added over a period of 10 minutes with continuous stirring.

Table 2: composition of the foam regulator emulsions [% by weight]

Emulsion	E5
Silicone oil	25
Emulsifier IV <sup>e)</sup>	2.5
Emulsifier V <sup>f)</sup>	1.25
Water	to 100



- e) Poly(12-hydroxystearic acid)polyglycerol ester (Dehymuls® PGPH, a product of Cognis Deutschland GmbH)
- f) Na C<sub>12/18</sub> alkyl sulfate



**CLAIMS**

1. An aqueous foam regulator emulsion containing 16% by weight to 70% by weight of active foam regulator based on paraffin wax and/or silicone oil, 2% by weight to 15% by weight of nonionic and/or anionic emulsifier and no more than 80% by weight of water.  
5
2. An aqueous foam regulator emulsion as claimed in claim 1 containing 15% by weight to 60% by weight of paraffin wax or a mixture of paraffin wax and silicone oil, 1% by weight to 10% by weight of bis-fatty acid amide derived from C<sub>2-7</sub> diamines and C<sub>12-22</sub> fatty acids, 2% by weight  
10 to 15% by weight of nonionic and/or anionic emulsifier and no more than 80% by weight of water.
3. An aqueous foam regulator emulsion as claimed in claim 1 or 2, characterized in that it contains 30% by weight to 50% by weight of paraffin wax or a mixture of paraffin wax and silicone oil.
- 15 4. An aqueous foam regulator emulsion as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that it contains a mixture of silicone oil and paraffin wax in a ratio by weight of 2:1 to 1:100 and, more particularly, 1:1 to 1:10.
5. An aqueous foam regulator emulsion as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the paraffin wax is solid at room temperature and  
20 completely liquid at 100°C.
6. An aqueous foam regulator emulsion as claimed in claim 5, characterized in that the paraffin wax has a liquid component at 40°C of at least 50% by weight and, more particularly, 55% by weight to 80% by weight and a liquid component at 60°C of at least 90% by weight.
- 25 7. An aqueous foam regulator emulsion as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that it contains 3% by weight to 8% by weight of bis-fatty acid amide derived from C<sub>2-7</sub> diamines and C<sub>12-22</sub> fatty acids.
8. An aqueous foam regulator emulsion as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that it contains 10% by weight to 40% by weight and,  
30 more particularly, 15% by weight to 35% by weight of silicone oil and 50%



by weight to 80% by weight of water.

9. An aqueous foam regulator emulsion as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that it has a silicone oil content of 0.1% by weight to 10% by weight and, more particularly, 1% by weight to 5% by weight.

5 10. An aqueous foam regulator emulsion as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that it contains 3% by weight to 10% by weight of nonionic and/or anionic emulsifier.

11. An aqueous foam regulator emulsion as claimed in any of claims 1 to 10, characterized in that the nonionic emulsifier is selected from the  
10 alkoxyates, more particularly the ethoxyates and/or propoxyates, of alcohols, alkylamines, vicinal diols and/or carboxylic acid amides which contain C<sub>8-22</sub> and preferably C<sub>12-18</sub> alkyl groups and which have an average degree of alkoxylation of 1 to 10 and more particularly 2 to 5.

12. An aqueous foam regulator emulsion as claimed in any of claims 1  
15 to 10, characterized in that the anionic emulsifier is an alkali metal salt of alkyl benzenesulfonic acids containing 9 to 13 carbon atoms in the alkyl group.

13. An aqueous foam regulator emulsion as claimed in any of claims 1 to 12, characterized in that it contains no more than 60% by weight and,  
20 more particularly, 20% by weight to 50% by weight of water.

14. An aqueous foam regulator emulsion as claimed in any of claims 1 to 13, characterized in that it has a viscosity at 60°C below 2500 mPa·s and preferably in the range from 100 mPa·s to 500 mPa·s.

15. A process for the production of the aqueous paraffin-wax-based  
25 foam regulator emulsion claimed in any of claims 1 to 14, characterized in that paraffin wax and bis-fatty acid amide are melted by heating to temperatures of 60°C to 150°C and, more particularly, 80°C to 100°C in the presence of the emulsifier, the melt is optionally cooled to at most about 100°C and is then stirred into water.

30 16. A process as claimed in claim 15, characterized in that an anionic





emulsifier is used in addition to a nonionic emulsifier and the anionic emulsifier is added to the water before the melt is stirred in and not to the melt.

17. A process for the production of the aqueous silicone-oil-based foam regulator emulsion claimed in any of claims 1 to 14, characterized in that the silicone oil is mixed with the nonionic and/or anionic emulsifier, part of the quantity of water is added with stirring so that an emulsion of the water-in-silicone type is formed, more water is added until inversion of the emulsion occurs and, after intensive stirring, the remaining water is added with stirring.

18. The use of the aqueous foam regulator emulsion claimed in any of claims 1 to 14 or obtainable by the process claimed in any of claims 15 to 16 for the foam regulation of aqueous systems with a tendency to foam, more particularly detergent liquors.

19. The use of the aqueous foam regulator emulsion claimed in any of claims 1 to 14 or obtainable by the process claimed in any of claims 15 to 17 for the foam regulation or deaeration of, in particular, aqueous liquid detergents during their production and/or packaging.

20. The use of the aqueous foam regulator emulsion claimed in any of claims 1 to 14 or obtainable by the process claimed in any of claims 15 to 17 for the production of particulate detergents by spraying onto granular particles of which all or at least some contain the detergent ingredients solid at room temperature.

21. A process for the production of foam regulator granules by spraying the aqueous foam regulator emulsion claimed in any of claims 1 to 14 or obtainable by the process claimed in any of claims 15 to 17 onto a solid carrier material, optionally followed by a drying step.

22. A process for the production of foam regulator granules by spray drying an aqueous slurry obtained by mixing the aqueous foam regulator emulsion claimed in any of claims 1 to 14 or obtainable by the process



claimed in any of claims 15 to 17 with solid carrier material and optionally water.

23. A process as claimed in claim 21 or 22, characterized in that the carrier material contains a combination of alkali metal hydrogen carbonate  
5 and alkali metal carbonate in a ratio by weight of preferably 99:1 to 10:90 and, more preferably, 95:5 to 50:50.



### **Abstract**

The problem addressed by the invention was to provide a foam regulator system containing silicone and/or paraffin and bis-fatty acid amide which would have a low viscosity, which could be handled at low temperatures and which would have a low percentage content of non-foam-regulating ingredients. This problem was largely solved by an aqueous foam regulator emulsion containing 16% by weight to 70% by weight of active foam regulator based on paraffin wax and/or silicone oil, 2% by weight to 15% by weight of nonionic and/or anionic emulsifier and no more than 80% by weight of water. The foam regulator emulsion is preferably used for the production of particulate foam regulator granules for use in detergents.

